

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C03C 23/00, 21/00, B41M 1/34 B41M 5/28	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/15029 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. August 1993 (05.08.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CS92/00002 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1992 (23.01.92) (71) Anmelder: GLAS GLAS UND LASER APPLIKATION SYSTEME [CS/CS]; Mierové námestie 33, 911 00 Trenčín (CS). (72) Erfinder: KVAPIL, Jiří ; Přepelská Strasse 1450, 511 00 Turnov (CS). KVAPIL, Josef ; Květinová Strasse 1541, 511 01 Turnov (CS). PERNER, Bohumil ; Ohrazenice 195, 511 01 Turnov (CS). KOŠELJA, Michal ; Nejedlého Strasse 999, 511 01 Turnov (CS). URBÁNEK, Peter ; Miloša Uhra Strasse 38, 911 00 Trenčín (CS). KRENDL, Augustín ; Gen. Zmačenka Strasse 21, 911 00 Trenčín (CS).		(74) Anwalt: Čermák-Hořejš-Vrba; Národní 32, 110 00 Prag 1 (CS). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF WRITING ON OR DECORATING TRANSPARENT SUBSTRATES USING A LASER (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHRIFTUNG ODER DEKORATION VON TRANSPARENTEN SUBSTRATEN MIT EINEM LASER (57) Abstract <p>In order to be able to write on or decorate transparent substrates with a neodymium laser, the invention proposes that an auxiliary layer containing two types of transition-metal ions differing in valency or atomic number be applied to the substrate. The laser radiation is absorbed directly by the auxiliary layer, and thus acts indirectly on the substrate. The invention thus enables a uniform type character to be produced, even at high write speeds.</p> (57) Zusammenfassung <p>Um eine Laserbeschriftung oder eine Laserdekoration von transparenten Substraten mit einem Neodym-Laser zu ermöglichen, wird gemäß der Erfindung auf das Substrat eine Hilfsschicht aufgetragen, die zwei Arten von Übergangsmetallionen enthält, die sich in ihrer Wertigkeit oder Ordnungszahl unterscheiden. Die Laserstrahlung wird in der Hilfsschicht absorbiert und wirkt dadurch indirekt auf das Substrat ein. Auf diese Weise kann auch bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten ein gleichmäßiges Schriftbild erzeugt werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

1

- 1 Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration von transparenten Substraten mit einem Laser

- Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration von transparenten Substraten, insbesondere Erzeugnissen aus Glas, mit einem Laser.

- Es ist bekannt, Substrate, wie beispielsweise farbloses Glas, die für sichtbare oder infrarotnahe elektromagnetische Strahlung transparent sind, mit einer Laserstrahlung eines CO₂-Lasers, deren Wellenlänge etwa 10,6 µm beträgt, zu beschriften. Um eine Beschriftung von transparentem Glas mit einer Laserstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 0,3 µm und 1,6 µm, beispielsweise mit der Laserstrahlung eines Neodym-Lasers, der bei einer Wellenlänge von etwa 1 µm emittiert, zu ermöglichen, ist es bekannt, die Oberfläche des Glases mit einer Schicht zu versehen. Diese Hilfsschicht enthält Ionen eines Übergangselementes, die diese Laserstrahlung absorbieren.

- Bei den bekannten Verfahren wird die Beschriftung durch Rillen in der Glasoberfläche gebildet, die eine matte oder muschelförmige Oberfläche haben. Die Qualität dieser Beschriftung ist jedoch vor allem bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten unbefriedigend, weil die anfangs in der Regel niedrige Absorption der Laserstrahlung in der Oberfläche undefinierbar mit der Bestrahlungsintensität und der Dauer der Bestrahlung wächst und somit ein unregelmäßiges Schriftbild verursacht.

- Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Laserbeschriftung und Laserdekoration von Substraten anzugeben, bei dem eine Laserstrahlung verwendet wird, deren Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem diese Substrate transparent sind und die auch bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten ein regelmäßiges Schriftbild ermöglicht.

ERSATZBLATT

2

- 1 Die genannte Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration der Oberfläche eines im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich transparenten Substrates, insbesondere eines Substrates aus Glas, mit folgenden Merkmalen:
- 5
- a) auf die Oberfläche des Substrates wird wenigstens im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich eine Hilfsschicht aufgetragen,
 - b) die Hilfsschicht enthält wenigstens zwei Arten von Ionen
 - 10 von Übergangselementen, die sich in ihrer Wertigkeitsstufe oder Ordnungszahl unterscheiden,
 - c) der mit dieser Hilfsschicht versehene Beschriftungs- oder Dekorationsbereich wird mit einer Laserstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0,3 μm und 1,6 μm bestrahlt.
- 15
- Die Ionen können sich somit in ihrer Wertigkeit oder in ihrer Ordnungszahl oder in ihrer Wertigkeit und Ordnungszahl unterscheiden.
- 20 Als Übergangselemente oder Übergangsmetalle sind die Elemente der Nebengruppen des periodischen Systems zu verstehen. Dies sind insbesondere die Elemente der ersten bis dritten Nebengruppe mit den Ordnungszahlen 21 - 30, 39 - 48 und 57 - 80.
- 25 Die Ionen können in der Hilfsschicht in dissoziierter oder in gebundener Form in einer Ionenverbindung vorliegen. Die Hilfsschicht enthält somit stets wenigstens zwei Arten von Übergangsmetallionen, die sich in ihrer Wertigkeit oder in ihrer Ordnungszahl unterscheiden. Dabei kann durch die Einwirkung
- 30 des Laserstrahles auf die Hilfsschicht eine Dissoziation der in der Hilfsschicht vorliegenden chemischen Verbindungen verursacht werden.
- Der Laserstrahl wird in der Hilfsschicht absorbiert. Durch die
- 35 während der Bestrahlung in der Hilfsschicht stattfindenden physikalisch-chemischen Prozesse steigt die Absorption in der

3

- 1 Hilfsschicht an. In der Hilfsschicht entsteht ein erhitzt s
Plasma, das bearbeitend auf das Substrat einwirkt. Die Absorp-
tion der Laserstrahlung in der aufgetragenen Hilfsschicht ver-
ursacht somit eine indirekte Interaktion des Laserstrahles mit
5 dem transparenten Material und die aufgetragene Hilfsschicht
ist nur während der Einwirkung des Laserstrahles aktiv. Nach
der Bearbeitung kann die Hilfsschicht entfernt werden.

- Die Laserstrahlung wird von der aufgetragenen Hilfsschicht
10 leicht und unabhängig von der Schichtdicke absorbiert und das
Ansteigen der Absorption vollzieht sich in sehr kurzer Zeit.
Dies wird verursacht durch einen durch Absorption induzierten
Ladungsübergang zwischen gleichen Ionen unterschiedlicher
Wertigkeitsstufen, beispielsweise zwischen Ti^{3+} und Ti^{4+} , oder
15 unterschiedlichen Ionen in gleichen Wertigkeitsstufen, bei-
spielsweise Ti^{3+} und Fe^{3+} .

- Die Ionen können in Form von Oxidgemischen oder deren
Verbindungen, z.B. $CoCr_2O_4$, $FeTiO_3$, in Form von Mischoxiden
20 oder in Form löslicher oder unlöslicher Salze vorliegen.

- Entsprechend dem Adhäsionsbedarf des zu beschriftenden Ma-
terials kann die Hilfsschicht außerdem Wasser, Alkohol, An-
feuchtungs- oder Bindemittel enthalten.
25

- Weitere die Eigenschaften der Schicht vorteilhaft beeinflus-
sender Bestandteile sind z.B. Stoffe wie Zucker, die insbe-
sondere bei Schichten, die jeweils nur ein Übergangselement,
beispielsweise nur Fe oder nur Ti enthalten, sicherstellen,
30 daß dieses in der Hilfsschicht nicht nur mit der Höchstwer-
tigkeit, z.B. Fe^{3+} oder Ti^{4+} , sondern auch in einer Wertig-
keitsstufe vorkommt, die niedriger als die Höchstwertigkeit
des betreffenden Elements ist, beispielsweise Fe^{2+} bzw. Ti^{3+} .
Die Zucker wirken dabei wie ein Reduktionsmittel. Unter
35 Höchstwertigkeit ist die höchste Wertigkeitsstufe zu verste-
hen, in deren das betreffende El ment in der Natur vorkommt.

- 1 Mit Hilfe des Verfahrens gemäß der Erfindung ist es möglich,
die Oberfläche von Glas oder anderer durchsichtiger oder nur
gering absorbierender Materialien so zu behandeln, daß eine
zuverlässige Beschriftung mittels der Strahlung eines Fest-
5 körperlasers mit breiten Möglichkeiten der Formvariation ge-
währleistet ist. Gegebenenfalls können auch Rillen gebildet
werden, an denen das Glas zum Beispiel gebrochen werden kann.

- Vorzugsweise liegen in der Hilfsschicht die Ionen unterschied-
10 licher Wertigkeitsstufen oder unterschiedlicher Ordnungszahl
zueinander in einem Atomverhältnis vor, das höchstens 800 : 1
beträgt.

- Der Gesamtgehalt der Ionen in der Hilfsschicht beträgt nach
15 Trocknung an Luft bis zum konstanten Gewicht vorzugsweise
wenigstens 3 Gew.-%.

- Insbesondere sind in der Hilfsschicht Ionen der Elemente der
ersten Nebengruppe, insbesondere die Elemente mit den Ord-
20 nungszahlen 22 - 29, das sind die Elemente Titan Ti bis Kup-
fer Cu, vorgesehen.

- In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird die
Laserstrahlung eines Neodym-Lasers verwendet.
25

Vorzugsweise wird die Hilfsschicht nach Auftragen auf das
Substrat an Luft getrocknet.

- Nach erfolgter Bestrahlung wird die Hilfsschicht entfernt,
30 beispielsweise mit Alkohol oder Wasser abgewaschen, oder
mechanisch abgetragen.

- Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung können transparente
Substrate aus Glas und aus Kunststoff, beispielsweise Poly-
35 methylmetacrylat PMMA beschriftet oder dekoriert werden.

ERSATZBLATT

- 1 Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf die nachfolgenden Beispiele verwiesen.

Beispiel 1

- 5 Wasserfreies Titandioxid TiO_2 mit einem Gehalt von 0.5 Gew.-% von dreiwertigen Eisenionen wurde in einer Achatschale zerrieben und dann in Äthylalkohol suspendiert. Das Atomverhältnis Ti^{4+} zu Fe^{3+} betrug 148.8. Diese Suspension wurde mit einem Pinsel auf ein Natronkalkglasplättchen aufgetragen.
- 10 Nach dem Abtrocknen wurde dieses Plättchen mit einem modulierten Neodym-Laser-Strahlung beschriftet, deren Impulse eine Länge von 120ns hatten. Die Pulsfrequenz betrug bei einer Durchschnittsleistung von 3.5 W etwa 800 Hz. Die Spurbreite betrug bei einer Beschriftungsgeschwindigkeit von 5m/s etwa
- 15 0,3 mm. Die Beschriftung war regelmäßig und von guter Qualität. Bei Verwendung von Titandioxid TiO_2 mit 99.99 % Reinheit war eine Beschriftung nicht möglich.

Beispiel 2

- 20 In eine Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit einem Gehalt von 12% Ionen Fe^{2+} und Ni^{2+} deren Gewichtsverhältnis 12,61:27 betrug, wurden 2 Tropfen Saponat pro Liter zugegeben, um die Adhäsion zum Glas zu erhöhen. Diese Lösung wurde auf die Oberfläche von Laborglasgefäßen aus Borosilikatglas aufgetragen.
- 25 Nach teilweiser Trocknung wurde die Oberfläche mit einem kontinuierlichem Nd:YAG-Laserstrahl bestrahlt. Der Durchmesser des Strahles betrug 2 mm bei einer Leistung von 30 W und einer Beschriftungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s. Die Glasbeschriftung war zusammenhängend und hatte ein leicht mattes
- 30 Aussehen.

- Bei Verwendung einer einmolarigen, nur Eisensulfat FeSO_4 enthaltenden Lösung wurden unter sonst gleichen Bedingungen nur unregelmäßige Markierungen in Form von muschelartigen Spuren
- 35 auf dem Glas abgebildet.

1 Beispiel 3

In einer Achatschale wurden die Oxide NiO und MnO_2 im atomaren Verhältnis der Ionen 100:1 zerrieben. Aus diesem Gemisch wurde eine Suspension in Äthylalkohol bereitet. Diese Suspension wurde mit Hilfe eines Pinsels auf eine Platte aus Bariumkristall aufgetragen. Nach dem Austrocknen wurde die in dieser Weise behandelte Oberfläche mit einer modulierten Nd:YAG-Laserstrahlung mit folgenden Parametern bestrahlt: Frequenz 10 kHz, Impulslänge 120 ns, Durchschnittsleistung 8 W, Spurbreite 0.05 mm, Beschriftungsgeschwindigkeit 150 mm/s.

Beispiel 4

In einer Achatschale wurden die Oxide CuO und CrO_3 im atomaren Verhältnis der Ionen 100 : 1 zerrieben. Aus diesem Gemisch wurde eine Suspension in Wasser zubereitet. Diese Suspension wurde mit Hilfe von einem Pinsel auf ein Plättchen aus Natronkalkglas aufgetragen. Nach Trocknung im Ofen bei 150 °C haben wir dieses Plättchen mit einer Nd:YAG-Impulslaserstrahlung mit folgenden Parametern bestrahlt: Impulsenergie 100 mJ, Impulslänge 0,1 ms, Frequenz 10 Hz, Spurbreite 0,1 mm. Bei einer Beschriftungsgeschwindigkeit von 50 mm/s war die Glasoberfläche ähnlich zerstört wie nach Sandstrahlen oder nach einer chemischen Mattierung.

25

Beispiel 5

V_2O_5 und Co_2O_3 wurden im atomaren Verhältnis der Ionen 1 : 300 in einer Achatschale zerrieben. Aus diesem Gemisch wurde eine Suspension in Äthylalkohol zubereitet. Diese Suspension wurde dann auf ein 1 mm dickes Glasplättchen aufgetragen. Nach Austrocknen wurde das Glas mit einer Nd:YAG-Impulslaserstrahlung mit folgenden Parametern bestrahlt: Impulsenergie 10 J, Impulslänge 5 ms, Spurbreite 0,1 mm. In diesem Fall wurde die Glasplatte mit einem Laserimpuls durchgebohrt. War die Glasplatte mit der beschriebenen Schicht nicht versehen, ging der Laserimpuls praktisch ohne Absorption durch die Platte.

35

1 Beispiel 6

Titandioxid der Reinheit 99,99 % wurde für 40 Minuten bei einer Temperatur von 780 °C in einer Atmosphäre erhitzt, die 98 Vol.-% Argon Ar und 2 Vol.-% Wasserstoff H₂ enthalten hat.

- 5 Es entstand ein blaubraunes Pulverprodukt, das ein Gemisch von Oxiden von Ti³⁺ und Ti⁴⁺ war. Analytisch wurde festgestellt, daß das Pulver Ti⁴⁺ und Ti³⁺ Ionen im atomaren Verhältnis 10 : 3 enthielt. Eine Suspension dieses Pulvers in Äthylalkohol wurde auf den Rand eines Brillenglases aufgetragen.
10 Nach Austrocknen wurde das Glas auf dieser Stelle mit Hilfe einer modulierten Strahlung eines Nd:YAG-Lasers beschriftet. Die benutzten Parameter waren: Frequenz 10 kHz, Impulslänge 220 ns, Durchschnittsleistung 3,2 W, Spurbreite 0,03 mm, Beschriftungsgeschwindigkeit 110 mm/s. Es entstand
15 eine sichtbare Beschriftung, die einem matten Schliff ähnelte.

Beispiel 7

- Für die Beschriftung von Trinkgläsern mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers, wobei die Parameter für die Bestrahlung dieselben wie
20 im Beispiel 6 waren, wurden Wasser-Alkohol-Lösungen mit Gehalt von 5 Gew.-% K₄Fe(CN)₆ oder K₃Fe(CN)₆ benutzt. Die Beschriftung wurde nach Austrocknen der auf die Glasoberfläche aufgetragenen Lösungen durchgeführt. Die Resultate waren nicht gut reproduzierbar. Die Beschriftung war in beiden Fällen stark
25 unregelmäßig. Bei Benutzung einer Wasser-Alkoholsuspension, die 5 Gew.-% von Fe₄[Fe(CN)₆]₃ enthielt, und in der Ionen Fe³⁺ und Fe²⁺ im atomaren Verhältnis von 4 : 3 vertreten waren, war die Beschriftung regelmäßig, ohne Fehler und leicht gelb gefärbt.

30

35

1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration von der Oberfläche eines im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich
5 transparenten Substrates, insbesondere eines Substrates aus Glas, mit folgenden Merkmalen:

- a) auf die Oberfläche des Substrates wird wenigstens im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich eine Hilfsschicht
10 aufgetragen,
- b) die Hilfsschicht enthält wenigstens zwei Arten von Ionen von Übergangselementen, die sich in ihrer Wertigkeitsstufe oder Ordnungszahl unterscheiden,
- c) der mit dieser Hilfsschicht versehene Beschriftungs- oder
15 Dekorationsbereich wird mit einer Laserstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0,3 μm und 1,6 μm bestrahlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zwei Ionen zueinander in einem
20 Atomverhältnis vorliegen, das höchstens 800 : 1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Gesamtgehalt dieser Ionen in der Hilfsschicht nach Trocknung an Luft bis zum
25 konstanten Gewicht wenigstens 3 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Übergangselemente Elemente mit den Ordnungszahlen 22 - 29,
30 das sind die Elemente Titan Ti bis Kupfer Cu, vorgesehen sind.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
35 Laserstrahlung eines Neodym-Lasers verwendet wird.

1 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -
a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß nach Auftra-
t gen der Hilfsschicht auf das Substrat eine Trocknung an Luft
durchgeführt wird.

5

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Hilfs-
schicht nach erfolgter Laserbestrahlung entfernt wird.

10 8. Verfahren zur Beschriftung und Dekoration von transpa-
renten Materialien mit Hilfe von Neodym-Lasern, hauptsächlich
Erzeugnissen aus Glas mit einer Hilfsschicht, die die im Be-
reich von 0.3 μm bis 1.6 μm generierte Laserstrahlung ab-
sorbiert, wobei die Hilfsschicht nur während der Interaktion
15 mit dem Laserstrahl aktiv ist, g e k e n n z e i c h n e t
durch das Auftragen einer Hilfsschicht auf die Erzeugnisober-
fläche, die mindestens zwei Arten von Ionen von Nebengrup-
penelementen mit Atomzahlen 22 bis 29, die sich durch Wertig-
keit oder Art des Elementes gegenseitig unterscheiden, ent-
20 hält, wobei das höchste atomare Verhältnis von mindestens
zwei dieser Ionen 800:1 beträgt und der Gesamtgehalt derselben
Ionen im Stoff der Materialschicht nach Trocknung bis zum
konstanten Gewicht auf der Luft mindestens 3 Gewichtsprocente
beträgt, wobei die Interaktion der Laserstrahlung mit der
25 aufgetragenen Hilfsschicht, die aufgrund einer exzitierten
Absorbierung vorgeht, wobei durch die Hilfsschicht eine
Interaktion der Laserstrahlung mit dem transparenten Material
verursacht wird.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CS 92/00002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C03C23/00; C03C21/00; B41M1/34; B41M5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C03C; B41M; B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 114, No. 18, 6 May 1991 (06.05.91), Columbus, Ohio, US; abstract No. 169817e, page 346; see abstract & JP, A, 2225347 (MITOYO K.K.), 7 September 1990 (07.09.90) ---	1-8
A	EP, A, 0391848 (CIBA-GEIGY AG.), 10 October 1990 (10.10.90) see page 2, line 32 - page 3, line 52 ---	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1992 (24.09.92)

Date of mailing of the international search report

2 October 1992 (02.10.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CS 92/00002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS.</p> <p>Vol. 120, No. 1/3, 1 April 1990 (01.04.90), AMSTERDAM NL</p> <p>Pages 283 - 287, XP 128528, J.J.L. YI ET AL.</p> <p>see the whole document</p> <p>---</p>	1-8
A	<p>EP, A, 0233146 (CIBA-GEIGY AG.), 19 August 1987</p> <p>(19.08.87), see page 2, line 20 - page 3, line 31</p> <p>---</p>	1-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CS 9200002
SA 55759**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0391848	10-10-90	JP-A- 2289478	29-11-90
		US-A- 5030551	09-07-91

EP-A-0233146	19-08-87	AU-B- 584563	25-05-89
		AU-A- 6792987	06-08-87
		CA-A- 1275306	16-10-90
		JP-A- 62183981	12-08-87
		US-A- 4769310	06-09-88

EP0 FORM PCT/89

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT PCT/CS 92/00002

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)*		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C03C23/00; C03C21/00; B41M1/34; B41M5/28		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C03C ; B41M ; B44C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁶	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6. Mai 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 169817e, Seite 346 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,2 225 347 (MITOYO K.K.) 7. September 1990	1-8
A	EP,A,0 391 848 (CIBA-GEIGY AG.) 10. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 52	1-8
--- -/---		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">24. SEPTEMBER 1992</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">- 2. 10. 92</div>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> VAN BOMMEL L. </div>

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Bd. 120, Nr. 1/3, 1. April 1990, AMSTERDAM NL Seiten 283 - 287 , XP128528 J.J.L.YI ET AL. siehe das ganze Dokument ----	1-8
A	EP,A,0 233 146 (CIBA-GEIGY AG.) 19. August 1987 siehe Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 31 -----	1-8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CS 9200002
SA 55759

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0391848	10-10-90	JP-A- 2289478	29-11-90
		US-A- 5030551	09-07-91

EP-A-0233146	19-08-87	AU-B- 584563	25-05-89
		AU-A- 6792987	06-08-87
		CA-A- 1275306	16-10-90
		JP-A- 62183981	12-08-87
		US-A- 4769310	06-09-88

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82